

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 64-076986

(43)Date of publication of application : 23.03.1989

(51)Int.Cl.

C04B 41/85

C04B 38/00

(21)Application number : 62-233295

(71)Applicant : NGK INSULATORS LTD

(22)Date of filing : 17.09.1987

(72)Inventor : HAYAKAWA HIDEJI
KOMIYAMA TSUNEO**(54) STRUCTURAL MEMBER FOR HIGH TEMPERATURE AND PRODUCTION THEREOF****(57)Abstract:**

PURPOSE: To enable production of a structural member of complicated shape for high temperature at low cost, attaching a metallic oxide to the inner face of open pores of sintered porous material of high-purity silicon carbide and burning.

CONSTITUTION: A sintered porous material of high-purity silicon carbide is formed and a metallic oxide or a compound to form the metallic oxide is attached to the inner face of at least open pores of the sintered porous material. Then the sintered porous material is burnt and a coating film of oxide consisting of the metallic oxide and silicon oxide is formed to give the aimed structural member. The oxide coating film-forming material such as glass coating film-forming material requires introduction in a liquid phase such as solution or dispersion having 0.5W3.0 poise viscosity of the open pores under pressure. When viscosity of the coating film-forming solution is <0.5 poise, transfer by gravity occurs before the forming material is gelatinized after the introduction under pressure and unevenness of the distribution of the forming material is produced. On the contrary, when the viscosity exceeds 3.0 poise, the forming material has high viscosity and is not sufficiently permeated into the open pores of the sintered material.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭64-76986

⑤ Int.Cl.⁴

C 04 B 41/85
38/00
41/85

識別記号

3 0 3

庁内整理番号

C-7412-4G
Z-8618-4G
H-7412-4G

④ 公開 昭和64年(1989)3月23日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全5頁)

⑭ 発明の名称 高温用構造部材およびその製造法

⑮ 特 願 昭62-233295

⑯ 出 願 昭62(1987)9月17日

⑰ 発 明 者	早 川 秀 治	愛知県名古屋市千種区丸山町1丁目30番地
⑱ 発 明 者	古 宮 山 常 夫	愛知県半田市新宮町1丁目106番地
⑲ 出 願 人	日本碍子株式会社	愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号
⑳ 代 理 人	弁理士 長谷 照一	外1名

明 細 書

1. 発明の名称

高温用構造部材およびその製造法

2. 特許請求の範囲

(1) 高純度炭化珪素の焼結多孔体からなり、当該焼結多孔体の少なくとも開気孔の内面が金属酸化物と酸化珪素とからなる酸化物被膜で覆われていることを特徴とする高温用構造部材。

(2) 酸化物被膜がガラス被膜である特許請求の範囲第1項に記載の高温用構造部材。

(3) ガラス被膜形成材がアルカリ土類金属の化合物を含み、同形成材の付着量が酸化物換算で焼結多孔体に対して0.1～0.6重量%である特許請求の範囲第1項または第2項に記載の高温用構造部材。

(4) アルカリ土類金属がマグネシウムまたはカルシウムである特許請求の範囲第3項に記載の高温用構造部材。

(5) ガラス被膜形成材がアルカリ土類金属の化合物およびアルミニウムの化合物を含む特許請求

の範囲第2項、第3項または第4項に記載の高温用構造部材。

(6) ガラス被膜形成材がアルカリ土類金属の化合物、アルミニウムの化合物および珪素の化合物を含む特許請求の範囲第2項、第3項または第4項に記載の高温用構造部材。

(7) ガラス被膜形成材がバナジウムの化合物を含み、同形成材の付着量が酸化物換算で焼結多孔体に対して0.1～0.8重量%である特許請求の範囲第1項または第2項に記載の高温用構造部材。

(8) ガラス被膜形成材がバナジウムの化合物およびアルミニウムの化合物を含む特許請求の範囲第7項に記載の高温用構造部材。

(9) ガラス被膜形成材がバナシウムの化合物、アルミニウムの化合物および珪素の化合物を含む特許請求の範囲第2項、第7項または第8項に記載の高温用構造部材。

(10) 高純度炭化珪素の焼結多孔体を形成する工程と、この焼結多孔体の少なくとも開気孔の内面に金属酸化物または金属酸化物を生成する化合

物を付着する工程と、この焼結多孔体を焼成して金属酸化物と酸化珪素との酸化物被膜を形成する工程とからなることを特徴とする高温用構造部材の製造法。

(11) 高純度炭化珪素の焼結多孔体の開気孔中にガラス被膜形成材を粘度0.5～3.0ボイズの液状で付着し、焼成する特許請求の範囲第10項に記載の製造法。

(12) ガラス被膜形成材を液状で圧入した後同形成材をゲル化する特許請求の範囲第10項または第11項に記載の製造法。

(13) ガラス被膜形成材を液状で圧入した後同形成材を回転しながら乾燥する特許請求の範囲第10項または第11項に記載の製造法。

(14) ガラス被膜形成材を液状で圧入して乾燥した後1200～1500°Cの温度、酸素濃度2%以上の酸化雰囲気中で焼成する特許請求の範囲第10項、第11項、第12項または第13項に記載の製造法。

3. 発明の詳細な説明

(発明が解決しようとする問題点)

ところで、前者の手段においては、炭化珪素微粉にホウ酸等の焼結助材を加えて混合、成形し、高温の還元雰囲気中で焼成することにより耐酸化性に優れた高強度の緻密な焼結体を得るものであるが、焼成時に焼結体に大きな収縮が発生するため大形、複雑な形状等の焼結体を得られないという問題がある。

また、後者の手段においては、焼結体の開気孔中に珪素を圧入することにより耐酸化性の優れた高強度の緻密な高温用構造部材を得るものであるが、珪素を高温で熔融した状態で圧入することから設備、処理費用が極めて高くなるという問題がある。

従って、本発明の目的は、上記した問題を備えていない高温用構造部材、およびその製造法を提供することにある。

(問題点を解決するための手段)

しかして、本発明の第1の発明は高純度炭化珪素の焼結多孔体からなり、当該焼結多孔体の少な

(産業上の利用分野)

本発明は高温用構造部材、およびその製造法に関する。

(従来技術)

現在、純度95%以上の高純度炭化珪素等の焼結体は高温での強度、耐熱衝撃性等の特性を利用して、高温用構造部材としての応用分野に使用されつつある。しかしながら、かかる構造部材を高温の酸化雰囲気中で使用する場合高純度炭化珪素焼結体中の結晶は酸素と反応し、



の反応式によって酸化珪素に変化する。この際焼結体内に容積膨張が発生し、焼結体に強度低下を惹起する。従って、高純度炭化珪素焼結体においては、耐酸化性を向上させることが極めて重要なことである。これに対処する手段としては、高純度の炭化珪素の微粉に予じめホウ酸等の焼結助材を加えて焼結体組織の緻密化を図る手段と、炭化珪素焼結体の開気孔中に珪素を圧入して緻密化を図る手段が知られている。

くとも開気孔の内面が金属酸化物と酸化珪素とからなる酸化物被膜で覆われていることを特徴とするものである。

当該高温用構造部材を構成する焼結体は開気率5～30%、一般には20%弱の多孔体であって、かかる開気孔中にガラス被膜形成材等酸化物被膜形成材が圧入して同形成材により金属酸化物と酸化珪素とからなる酸化物被膜が付着されているものである。酸化物被膜は好ましくはガラス被膜であり、ガラス被膜形成材としては、マグネシウム、カルシウム等のアルカリ土類金属の化合物またはバナジウムの化合物の単独、またはかかる化合物とアルミニウムの化合物、珪素の化合物等の各種の混合物からなる。同形成材として好ましい化合物としては硫酸マグネシウム、塩化マグネシウム、酢酸マグネシウム、炭酸マグネシウム、酸化マグネシウム、塩化カルシウム、酢酸カルシウム、硫酸カルシウム、水酸化カルシウム、炭酸カルシウム、酸化硫酸バナジウム、塩化バナジウム、酸化バナジウム、水酸化アルミニウム、燐酸アルミニ

ウム、コロイダルシリカ等を挙げることができる。

ガラス被膜形成材の付着量に関しては、アルカリ土類金属の化合物単独または同化合物を含む場合には焼結体に対して酸化物換算で0.1~0.6重量%、バナジウムの化合物単独または同化合物を含む場合には焼結体に対して酸化物換算で0.1~0.8重量%であることが好ましい。アルミニウムの化合物の混合比は、アルカリ土類金属の化合物に対しては酸化物換算で80~90重量%、バナジウムの化合物に対しては酸化物換算で20~80重量%であり、また珪素の化合物の混合比は、アルカリ土類金属の化合物とアルミニウムの化合物との混合物全体に対しては酸化物換算で40~70重量%、バナジウムの化合物とアルミニウムの化合物との混合物全体に対しては酸化物換算で30~60重量%であることが好ましい。

本発明の第2の発明は上記した高温用構造部材の製造法であり、当該製造法は高純度炭化珪素の焼結多孔体を形成する工程と、この焼結多孔体の少なくとも開気孔の内面に金属酸化物または金属

酸化物を生成する化合物を付着する工程と、この焼結多孔体を焼成して金属酸化物と酸化珪素との酸化物被膜を形成する工程とからなることを特徴とする高温用構造部材の製造法にあり、好ましくは、純度95%以上の高純度炭化珪素焼結体の開気孔中にガラス被膜形成材を粘度0.5~3.0ポイズの液状で圧入し、焼成するものである。

ガラス被膜形成材等酸化物被膜形成材としては上記した種々の化合物を単独または組合せて用いるが、これらの化合物が水その他の溶媒に可溶性である場合には溶液として用い、難溶性である場合は懸濁液として用いる。この場合には化合物を1μm以下、0.5μm前後の超微粉末として用いることが好ましい。同形成材の圧入手段としては、焼結体および同形成材の溶液または懸濁液を同一容器に入れ同容器を高度に減圧することにより、溶液または懸濁液は焼結体の開気孔中に容易に圧入される。圧入されたガラス被膜形成材は重力や乾燥速度の相違により焼結体内で移動して不均一な分布になるおそれがあり、この対策としては、

下記の手段が採られる。その第1の手段は乾燥に先立って形成材をゲル化する方法であり、所定の温度で所定時間例えば10時間静置するか、形成材のPHを所定の値例えばPH6以上に調整することによりゲル化される。また、その第2の手段は焼結体を回転させながら圧入された形成材を乾燥する方法であり、筒状の焼結体にとってその効果大きい。焼結体はその後焼成されて圧入された形成材により炭化珪素の結晶の表面にガラス被膜が形成されるが、焼成は1200~1500°Cの温度、酸素濃度2%以上の酸化雰囲気中で行うことが好ましい。

(発明の作用・効果)

本発明に係る高温用構造部材においては、その開気孔の炭化珪素の結晶の表面に酸化物被膜等ガラス被膜が形成されているため、高温の酸化雰囲気中であっても炭化珪素の結晶に対する酸素が遮断され、炭化珪素が酸化されることがない。従って、かかる高温用構造部材は高耐酸化性を有し、高温の酸化雰囲気中での使用によっても容積膨張

の発生による強度低下を惹起するようなことはない。

しかして、当該高温用構造部材におけるガラス被膜形成材等酸化物被膜形成材の付着量については、同形成材がアルカリ土類金属の化合物または同化合物を含む場合には酸化物換算で0.1~0.6重量%、同形成材がバナジウムの化合物または同化合物を含む場合には酸化物換算で0.1~0.8重量%であることが好ましい。形成材の付着量が0.1重量%未満の場合には酸化物被膜が炭化珪素の結晶の表面を完全に被覆するには十分とはいえず、これとは逆に0.6または0.8重量%を越える場合には酸化物被膜の量が多すぎて高温での使用時酸化物被膜形成材が構造部材の表面に融出するおそれがある。

また、本発明に係る製造法によれば、上記した高温用構造部材を得ることができるが、ガラス被膜形成材等酸化物被膜形成材を粘度0.5~3.0ポイズの溶液、懸濁液等の液状で焼結体の開気孔中に圧入することが必要である。形成材液の粘度が

0.5 ボイズ未満の場合には、圧入後形成材がゲル化するまでに重力による移動が発生し形成材の分布に斑を生じ、これとは逆に粘度が3.0 ボイズを超える場合には形成材の粘性が高くて焼結体の開気孔中に十分には侵入しない。

なお、ガラス被膜形成材等酸化物被膜形成材の圧入後の焼結体の焼成は1200～1500°Cの温度、酸素濃度2%以上の酸化雰囲気中で行うことが好ましい。焼成温度が1200°C未満の場合には焼結体からの酸化珪素の生成が不足して酸化物被膜が十分には形成されないおそれがあり、かつ焼成温度が1500°Cを超えると焼結体からの酸化珪素の生成が多すぎて酸化物被膜の融出の原因になるとともに、高温用構造部材の寿命を短くする。また、雰囲気中の酸素濃度に関しては、2%以上ない場合には焼結体からの酸化珪素の生成がなく酸化物被膜の形成が難しい。

(実施例1)

炭化珪素の粗粒(平均粒径210 μm)と微粒(平均粒径0.6 μm)とを1:1の割合で配合して

水を15重量%添加し、これをポットミルで混合して泥漿を作製した。この泥漿を石膏型へ鑄込んで作った成形体を窒素雰囲気中、2100°Cの温度で焼成して平板状の高純度炭化珪素焼結体を得た。

得られた焼結体の開気孔中に、ガラス被膜形成材である硫酸マグネシウムとアルミナゾルとの1:1配合の各種濃度の水溶液を真空処理法にて圧入して乾燥した後、同焼結体を空气中1300°Cの温度で再焼成した。得られた焼結体の特性を第1表に示す。なお、第1表における%は重量%で、圧入量は酸化物換算による重量%あり、また耐酸化性の値は試料を大気中1300°Cで1000～2000時間曝露した時の1時間当たりの重量増加率($10^{-3}\%$)を示す。

(以下余白)



第1表

液濃度 (%)	粘度 (ボイズ)	圧入量 (%)	耐酸化性 ($10^{-3}\%$)	ガラス 融出度
1	0.8	0.06	2.0	問題なし
5	1.9	0.3	0.15	問題なし
15	2.9	0.9	0.08	多、使用不可
未圧入焼結体			2.5	問題なし

(実施例2)

炭酸カルシウムとアルミナ微粉との各種配合(重量)の5重量%懸濁液(酸化物換算)をガラス被膜形成材として用いた点を除き、実施例1と同様にして得た高温用構造部材の特性を第2表に示す。なお、耐酸化性の試験も実施例1と同様である。

第2表

Al_2O_3 CaCO_3	粘度 (ボイズ)	圧入量 (%)	耐酸化性 ($10^{-3}\%$)	ガラス 融出度
100/0	1.5	0.2	1.8	問題なし
75/25	"	"	0.4	"
50/50	"	"	0.3	"
25/75	"	"	1.4	"
0/100	"	"	2.4	"

(実施例3)

実施例1で得た未圧入の焼結体の開気孔中に、ガラス被膜形成材である硫酸マグネシウムとアルミナゾルとの1:1配合の5重量%水溶液を真空

処理法にて圧入して乾燥後、各種の条件で再焼成した。得られた高温用構造部材の実施例1、2に対応する特性を第3表に示す。なお、焼結体への形成材の圧入量は酸化物換算で0.2重量%である。

第3表

再焼成 温度(℃)	雰囲気	耐酸化性 (10^{-3} %)	ガラス 融出度
1100	O ₂ 20%	0.18	問題なし
1300	O ₂ 20%	0.11	〃
1300	O ₂ 1%	0.17	〃
1550	O ₂ 20%	0.09	多、使用 不可

第4表

粘度(ポイズ)	バラツキ
0.3	0.25
1.0	0.10
5.0	0.20

(実施例6)

実施例5にて得たチューブ状の焼結体を3本用い、焼結体Aにはガラス被膜形成材である硫酸マグネシウムとリン酸アルミニウムとの1:1配合の5重量%水溶液を圧入し、同焼結体Aを乾燥台に横に静置して80℃の温度で12時間乾燥した。焼結体Bにもこれと同様に圧入し、同焼結体Bを1分間5回転の速度で回転させながら80℃の温度で12時間乾燥した。焼結体Cに対してはガラス被膜形成材である硫酸マグネシウムとアルミナ

(実施例4)

酸化硫酸バナジウムとアルミナゾルとの1:1配合(重量)の粘度1.8ポイズ、5重量%懸濁液(酸化物換算)をガラス被膜形成材として用い、圧入量を0.3重量%とした点を除き実施例1と同様にして高温用構造部材を得た。得られた高温用構造部材の耐酸化性(10^{-3} %)は0.14であり、またガラス融出度については問題はなかった。

(実施例5)

実施例1と同様の方法で外径30mm、内径20mmで長さ2000mmのチューブ状の高純度炭化珪素焼結体を形成し、これにガラス被膜形成材である硫酸マグネシウムとリン酸アルミニウムとの1:1配合の各種粘度の水溶液を圧入した。この場合の圧入量のバラツキを第4表に示す。なお、バラツキの値は焼結体の長さ方向の5箇所での圧入量(重量%)を測定し、これら圧入量の最大値と最小値の差をもって示している。

ゾルとの1:1配合の5重量%水溶液を圧入し、同焼結体Cを80℃に加熱してゲル化した後同温度で12時間乾燥した。これら各焼結体A~Cにおける圧入量のバラツキを第5表に示す。なお、バラツキの値は実施例5と同様にして測定し算出したものである。

第5表

種類	バラツキ
焼結体A	0.10
〃 B	0.07
〃 C	0.05

出願人 日本碍子株式会社
代理人 弁理士 長谷照一(外1名)